

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-181444

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

C08K 5/01
C08F 8/36
C08L 25/06

(21)Application number : 11-372870

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 28.12.1999

(72)Inventor : KIUCHI SHIGEO
KENGAKU TOKO
KONO YOICHIRO

(54) FLAME RESISTANCE-IMPARTING AGENT FOR THERMOPLASTIC RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame resistance-imparting agent which is used for thermoplastic resins and can improve the flame resistance without deteriorating the original physiological properties of the thermoplastic resins.

SOLUTION: This flame resistance-imparting agent for thermoplastic resins, characterized by comprising the sulfonation product of a styrenic polymer produced by a cation polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-181444

(P2001-181444A)

(43)公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 K 5/01		C 0 8 K 5/01	4 J 0 0 2
C 0 8 F 8/36		C 0 8 F 8/36	4 J 1 0 0
C 0 8 L 25/06		C 0 8 L 25/06	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平11-372870	(71)出願人	000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22)出願日	平成11年12月28日(1999.12.28)	(72)発明者	木内 茂夫 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(72)発明者	見学 とう子 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(74)代理人	100112335 弁理士 藤本 英介 (外2名)
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂用難燃性付与剤

(57)【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂が本来有する物性を損なうことなく、難燃性を向上させることができる熱可塑性樹脂用難燃性付与剤を提供する。

【解決手段】 カチオン重合により製造されるスチレン系ポリマーのスルホン化物からなることを特徴とする熱可塑性樹脂用難燃性付与剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン重合により製造されるスチレン系ポリマーのスルホン化物からなることを特徴とする熱可塑性樹脂用難燃性付与剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂が本来有する物性を損なうことなく、難燃性を向上させることができる熱可塑性樹脂用難燃性付与剤に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、熱可塑性樹脂は、成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電製品、OA機器部品をはじめとする多岐の分野で使用されているが、熱可塑性樹脂は燃えやすいためにその用途が限定されている。

【0003】従来より、熱可塑性樹脂の難燃化の方法としては、例えば、対ハロゲン系化合物、リン系化合物、無機化合物等の難燃剤を熱可塑性樹脂に添加することが知られており、これにより、ある程度の難燃化が達成されている。しかしながら、近年、火災に対する安全性の要求がクローズアップされ、更に、高度な難燃化技術の開発と共に、環境上の問題や物性の低下のない技術開発が強く望まれているのが現状である。

【0004】一方、ポリスチレンスルホン酸塩等の、芳香環にスルホン酸基が置換した芳香族ビニル系樹脂を添加した各種組成物が知られている。例えば、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムとポリ塩化ビニルとの安定化樹脂の製法（特開平7-268028号公報）、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムとポリオレフィンとの安定化樹脂の製法（特開平6-3312883号公報、特開平1-8090号公報）、ポリスチレンスルホン酸のアルカノールアミン塩を含有する感熱印刷紙（特開平2-136285号公報）、ポリスチレンスルホン酸塩を含有するアクリルエマルションからなる感熱記録材料（特開平2-69283号公報）、ポリスチレンスルホン酸塩、メチロール基含有ポリスチレンを含有する熱硬化性樹脂（特開平1-294729号公報）、ポリスチレンスルホン酸塩を含有する感熱記録材料（特開平6-3312883、特開平1-8090号公報）、ポリスチレンスルホン酸塩を含有する有機半導体用材料（特開平6-3215722号公報）、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを含有する帯電防止性ポリエステルフィルム（特開平6-141525号公報）、ポリスチレンスルホン酸塩を含有する感圧性コピー紙用マイクロカプセル（ドイツ特許3232811号公報、3037309号公報）、ポリスチレン／ポリフェニレンオキサイド系アロイからなる耐熱性樹脂 [Proceedings of the 6th Sony Research Forum p.552(1996)]、ポリスチレン／ポリフェニレンオキサイドにスルホン酸塩を導入したポリマーシステムの相溶性 [Polymer, Vol. 33, No6, 1210(199

2)] 等が知られているが、これらの各公報等に記載されるものは、本発明の熱可塑性樹脂用難燃性付与剤とはその目的、技術思想（構成等）が全く異なるものである。

【0005】他方、特開平11-172063号公報には、ポリスチレンスルホン酸塩を熱可塑性樹脂の難燃剤として使用する難燃性熱可塑性樹脂成形材料が開示されている。しかしながら、上記公報に用いられているポリスチレンスルホン酸塩では、未だ十分な難燃性が発揮されていないという課題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の課題等について、これを解消しようとするものであり、熱可塑性樹脂本来の物性を損なうことなく、熱可塑性樹脂に対し優れた難燃性を付与することができる熱可塑性樹脂用難燃性付与剤を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来の課題等に鑑み、熱可塑性樹脂に難燃性を付与するために鋭意検討した結果、特定のスチレン系ポリマーのスルホン化物が、極めて優れた難燃性付与効果を有すると同時に、熱可塑性樹脂本来の物性を保持することを見出すことにより、本発明を完成するに至ったのである。すなわち、本発明の熱可塑性樹脂用難燃性付与剤は、カチオン重合により製造されるスチレン系ポリマーのスルホン化物からなることを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳しく説明する。本発明の熱可塑性樹脂用難燃性付与剤は、カチオン重合により製造されるスチレン系ポリマーのスルホン化物からなることを特徴とするものである。

【0009】本発明のスチレン系ポリマーとは、例えば、スチレンのホモポリマー、 α メチルスチレンのホモポリマー、スチレンあるいは α メチルスチレンと他のモノマーとのコポリマーを意味する。他のモノマーとしては、例えば、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、シクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン等のオレフィン性二重結合をもつ炭化水素が挙げられる。これらのコポリマー中のスチレンあるいは α メチルスチレンの割合は50～99質量%が好ましい。特に好ましくは、スチレンあるいは α メチルスチレンのホモポリマーである。

【0010】本発明は、重合方法をカチオン重合により行うことが特徴である。カチオン重合方法は、カチオン重合触媒により多くの方法があるが、ハロゲン化金属を触媒とする方法が好ましい。特に、本発明と同じ出願人による特開平3-52902号公報に記載の方法が好ましい。すなわち、重合に際し、二塩化スズ、四塩化スズ、塩化アルミニウム等のハロゲン化金属を触媒とし、

該ハロゲン化金属に対して3倍モル以上の水を含むハロゲン化炭化水素を溶媒として、30～150℃で重合する方法である。ハロゲン化炭化水素としては、例えば、ジクロロエタン、ジクロロメタン、四塩化炭素、クロロホルム等が挙げられる。重合終了後、必要により、ハロゲン化金属触媒は、アンモニア等で中和して生成する沈殿を濾過、水洗等により除去する。このようにして重合度部分布の狭いスチレン系ポリマーを高重合率で得ることができる。

【0011】次いで、スルホン化反応を行うが、スルホン化剤としては、例えば、無水硫酸、硫酸、発煙硫酸等を用いるが、好ましくは無水硫酸である。溶媒としては、上記のスルホン化剤に不活性なハロゲン化炭化水素を用いる。特に、本発明と同じ出願人による特開平3-52902号公報記載による重合方法の場合、重合での溶媒をそのまま用いることができるので、一旦ポリマーを単離することなく、スルホン化工程に移行できて経済的である。スルホン化終了後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、有機アミン等の公知の中和剤で中和後、溶媒を留去等により除去、乾燥して、目的のスチレン系ポリマーのスルホン化物を得る。このようにカチオン重合により製造されるスチレン系ポリマーのスルホン化物の重量平均分子量は、400～500,000、好ましくは、1000～300,000、好ましくは、2000～100,000である。

【0012】本発明のポリマーからなる難燃性付与剤は、種々の熱可塑性樹脂に使用できる。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート系、ポリフェニレンエーテル系、ポリスチレン系、ポリ(メタ)アクリレート系、ポリエステル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリフェニレンスルフィド系の樹脂が挙げられる。これらのうち、特に、ポリカーボネート系、ポリエステル系、ポリフェニレンエーテル系の熱可塑性樹脂に好ましく使用することができる。

【0013】このように構成される本発明の熱可塑性樹脂用難燃性付与剤は、熱可塑性樹脂本来の物性を損なうことなく、極めて優れた難燃性付与効果を発揮することができることとなる。本発明の難燃性付与剤の熱可塑性樹脂への添加量は、熱可塑性樹脂100質量部(以下、単に「部」という)に対し、0.01～10部である。好ましくは、0.01～5部、より好ましくは、0.02～3部である。難燃性付与剤の添加量が0.01部未満の場合は、十分な難燃性が得られにくく、また、10重量部を越えると、樹脂物性が低下しやすくなり、好ましくない。

【0014】また、難燃性付与剤を添加する熱可塑性樹脂には、必要に応じて、本発明の目的が損なわれない範囲で、例えば、無機質充填剤をはじめとする各種の添加剤、その他の合成樹脂、エラストマーなどを配合することができる。上記無機質充填剤は、樹脂組成物の機械強

度や耐久性の向上または増量を目的として配合されるものであり、例えば、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、カーボンブラック、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、アルミナ、シリカ、アスベスト、タルク、クレー、マイカ、石英粉などが挙げられる。また、前記各種添加剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、亜リン酸エステル系、リン酸エステル系、アミン系などの酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系などの紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系などの光安定剤、脂肪酸カルボン酸エステル系、パラフィン系、シリコンオイル、ポリエチレンワックスなどの内部滑剤、常用の難燃化剤、難燃助剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤などが挙げられる。

【0015】その他の合成樹脂としては、例えば、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど)、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン(AS)樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン(ABS)樹脂、ポリメチルメタクリレートなどを挙げることができる。さらに、エラストマーとしては、例えば、イソブチレン-イソブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、アクリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、コアシェル型のエラストマーであるMBS、MASなどが挙げられる。

【0016】難燃性熱可塑性樹脂は、本発明のスルホン酸基含有スチレン系ポリマーと、熱可塑性樹脂と、必要に応じて用いられる各種添加成分を配合し、混練することによって調製することができる。上記配合、混練には、通常用いられている方法、例えば、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、パンバリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機、などを用いる方法により行うことができる。このようにして得られる難燃性熱可塑性樹脂は、既知の種々の成形方法、例えば、射出成形、中空成形、押出成形、圧縮成形、カレンダー成形、回転成形などを適用して家電分野の成形品をはじめとして、各種成形品を製造するのに供することができる。

【0017】次に、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0018】下記に記載の製造例1～2及び比較製造例1により実施例及び比較例に用いるポリマーを製造した。得られたポリマーの分子量及びポリマー中のスルホン酸基導入率を下記方法により測定した。

【0019】(ポリマーの分子量の測定方法)標準物質として標準ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを用い、分離カラムとして東ソー(株)製TSK-G3000SWとG4000SW(7.5mmID×30cm)を使

用し、紫外線検出器（測定波長238nm）を用いてGPC法により求めた。

【0020】（ポリマー中のスルホン酸基導入率の測定方法）元素分析計（カルロエルバ社製EA-1108型）により測定した硫黄原子の含有量からスルホン酸基導入率を計算した。なお、該水溶性ポリマー中に硫酸塩を含む場合は、イオンクロマトグラフィーでその量を定量し、その硫黄原子量を元素分析計で得た硫黄原子量より差し引いた。

【0021】〔製造例1（ポリマーの製造）〕重量平均分子量5,000のポリスチレン（特開平3-52902号公報の実施例1記載のポリマー）100部を1,2-ジクロロエタン400部に溶解し、さらにアセトフェノン1.0重量部を添加して原料溶液を調製した。この原料溶液をタービン型攪拌機付きのスルホン化反応器にスルホン化剤である SO_3 と共に連続的に供給して、45℃でスルホン化反応を行った。この場合、供給速度は、原料溶液24g/分、 SO_3 3.61g/分、ポリスチレン中のスチレン単位に対する SO_3 のモル比は0.98、また、反応器はジャケット付きで容量400mlのものを使用した。得られたスルホン化物を10%水酸化カリウム水溶液で中和後、分離・濃縮、さらに乾燥してポリスチレンスルホン酸カリウムの粉末を得た。得られたカチオン重合によるポリスチレンスルホン酸カリウム（ポリマーA）の重量平均分子量は10,000、スチレン単位に対する全スルホン酸基導入率は95%であった。

【0022】〔製造例2（ポリマーの製造）〕1,2-ジクロロエタン（四塩化スズに対して、5.1倍モルの水を含む）100部に、無水四塩化スズ0.15部を加えた後、還流下撹拌した。このものに、スチレン100部を5時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに3時間還流下撹拌を行った。得られたポリスチレンの重量平均分子量は5,000であった。得られたポリスチレン溶液に、更に、1,2-ジクロロエタン200部を加え原料溶液を調製した。この原料溶液をタービン型攪拌機付きのスルホン化反応器にスルホン化剤である SO_3 とともに連続的に供給して、45℃でスルホン化反応を行った。この場合、供給速度は、原料溶液24g/分、 SO_3 4.05g/分、ポリスチレン中のスチレン単位に対する SO_3 のモル比は1.10、また、反応器はジャケット付きで容量400mlのものを使用した。得られたスルホン化物を10%水酸化ナトリウム水溶液で中和後、分離・濃縮した。さらに、再結晶法により硫酸ナトリウムを除去し、乾燥してポリスチレンスルホン酸ナトリウムの粉末を得た。得られたカチオン重合によるポリスチレンスルホン酸ナトリウム（ポリマーB）の重量平

均分子量は13,700、スチレン単位に対する全スルホン酸基導入率は105%（ベンゼン骨格に対してスルホン酸基が2つ結合しているものが一部生成しているので100%を越える）であった。

【0023】〔比較製造例1（比較用ポリマーの製造）〕重量平均分子量20,000の公知のラジカル重合により製造されたポリスチレン100部を1,2-ジクロロエタン400部に溶解後、濃硫酸1,000部を加え、80℃で3時間撹拌した。反応混合物を1,000部の水で希釈後、水酸化ナトリウム水溶液で中和した。濃縮後、再結晶法により硫酸ナトリウムを除去し、さらに、乾燥することによりポリスチレンスルホン酸ナトリウムの粉末を得た。得られたポリスチレンスルホン酸ナトリウム（ポリマーC）の重量平均分子量は40,000、スチレン単位に対する全スルホン酸基導入率は100%であった。

【0024】〔実施例1～3及び比較例1〕ポリカーボネート（PC）樹脂（三菱エンジニアリングプラスチックス社製、ユーピロンS-3000）に、上記製造例1～2及び比較製造例1で製造したポリマーを下記表1に示す割合（質量部の比率）で各成分を配合し、押出機に供給し、300℃で混練し、ペレット化した。得られたペレットを120℃で4時間乾燥した後、射出成形機を用いて成形温度300℃で射出成形して、126mm×13mm×3mmの試験片を得た。得られた試験片について、下記方法により、限界酸素指数、耐熱性及び耐光性を測定又は評価した。これらの結果を下記表1に示す。

【0025】（限界酸素指数の測定方法）JIS K7201に準拠（試験条件：126mm×13mm×3mmの試験片使用）して測定した。なお、限界酸素指数とは、上記試験条件下において、被験材料が燃焼を維持するのに必要な最低酸素濃度を空気中の容量%で示した値である。この値が大きいほど、その材料の難燃性能が高いことを示す。

【0026】（耐熱性の評価方法）試験片（樹脂板）を140℃で500時間保存した後の樹脂板の濁りの度合いを、目視により保存前と比較し、変化のないものを○、やや劣化の見られるものを△、劣化の見られるものを×として評価した。

【0027】（耐光性の評価方法）試験片（樹脂板）にキセノンランプを300時間照射した後の黄変の度合いを、目視により照射前と比較し、変化のないものを○、やや黄変したものを△、黄変したものを×とし評価した。

【0028】

【表1】

		実 施 例			比較例
		1	2	3	1
組 成	ポリカーボネート樹脂(PC)	100	100	100	100
	難燃剤	0.05			
	ポリマーA		0.05	0.1	
	ポリマーB				0.1
評 価	限界酸素指数	36	35	35	34
	耐熱性	○	○	○	×
	耐光性	○	○	○	△

【0029】上記表1の結果から明らかなように、本発明範囲となる実施例1～3の難燃性付与剤は、本発明の範囲外となるラジカル重合により製造された比較例1に較べ、耐熱性及び耐光性に優れると共に、優れた難燃性を発揮できることが判明した。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、熱可塑性樹脂に対して、優れた難燃性を付与すると共に、樹脂の耐熱性、耐光性に優れた熱可塑性樹脂用難燃性付与剤が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 河野 洋一郎
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BC121
4J100 AA02Q AA03Q AA06Q AB00Q
AB02P AB03P AB04Q AR17Q
AS02Q AS03Q BA56H CA01
CA04 CA31 HA61 HB52